



428573

PATENTE DE INTRODUCCION

ICI CASE F. 21509 Z.

CO3G // D01F

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLIESTERES.

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad británica, residente en Imperial Chemical House, Millbank, London, S.W.1., Inglaterra.

Este invento se refiere a un procedimiento para la preparación de poliésteres.

Para la síntesis de poliésteres de alto grado de polimerización, se ha propuesto el empleo de compuestos de antimonio, titanio y estaño como catalizadores de po-

5



licondensación. No obstante, el empleo de dichos catali-
zadores producen una coloración motivo de objeción de los
polímeros del producto. Por ejemplo, cuando se emplean
compuestos de antimonio, los polímeros tienden a tomar una
5 coloración de verde ceniza, y con el empleo de compuestos
de titanio o de estaño, los productos se vuelven amarillen-
tos.

Actualmente uno de los poliésteres valiosos en la in-
dustria de las fibras es el polietilentereftalato, y el po-
10 lietilentereftalato de alto grado de polimerización se pre-
para normalmente haciendo reaccionar ácido tereftálico o
un derivado funcional del mismo con etilenglicol o un de-
rivado funcional del mismo en presencia de un catalizador
de esterificación o de intercambio de éster para formar
15 di(beta-hidroxiethyl)tereftalato, y policondensándolo a po-
lietilentereftalato a presión reducida y temperatura eleva-
da en presencia de un catalizador de policondensación nor-
mal. Como catalizador de policondensación, se ha propues-
to un cierto número de compuestos metálicos además de los
20 compuestos mencionados de antimonio, titanio y estaño. Por
ejemplo, la patente estadounidense nº 2.578.660 describe
el empleo de dióxido de germanio para esta finalidad. El
catalizador de dióxido de germanio es superior a los com-
puestos de antimonio, titanio y estaño en el sentido de que
25 los poliésteres exhiben una blancura excelente. No obstan-
te, como normalmente el dióxido de germanio es cristalino
y raramente soluble en etilenglicol, di(β -hidroxiethyl)
tereftalato y sus polímeros, el dióxido de germanio añadi-
do al sistema antes o después de la reacción de intercam-
30 bio de éster deja de disolverse uniformemente en la mezcla



de reacción en las condiciones de reacción normales empleadas actualmente a escala industrial. Como resultado, se ve perjudicada la eficacia de la policondensación. El aumentar la cantidad de catalizador con el fin de conseguir una mayor eficacia de policondensación no da el resultado apetecido, debido a la deficiente solubilidad del catalizador en el sistema de la reacción. La Gaceta de Patentes Oficiales Japonesas, publicación nº 12.547/62 pone al descubierto que un compuesto de germanio soluble en etilenglicol o en la mezcla de reacción es útil como catalizador de policondensación. Además, la patente holandesa nº 6.511.264 propone el empleo de dióxido de germanio soluble y amorfo como catalizador de policondensación, y la patente británica nº 911.245, propone el empleo de alcoxidos de germanio solubles, como es el tetrahetoóxido de germanio. Estos compuestos solubles de germanio pueden dar, de un modo similar, polietilentereftalato de excelente blancura. No obstante, la proporción de policondensación que se obtiene con el mismo es menor que cuando se utiliza compuestos de antimonio, titanio y estaño. Así para la síntesis de poliésteres de alto grado de polimerización que tienen viscosidades intrínsecas de por lo menos 0,7 medidas en un disolvente mezclado consistente en 50 partes de fenol y 50 partes de tetracloroetano a 30°C, se necesitan mayores cantidades del catalizador, lo cual tiende a producir coloración del producto. Además, el catalizador es costoso, particularmente si se compara con el dióxido de germanio cristalino, lo cual supone un inconveniente desde el punto de vista industrial.

En la síntesis de poliésteres de alto grado de poli-



merización por policondensación de di(β -hidroxietil)tereftalato, las unidades de dietilenglicol tienden a formarse por descomposición térmica de las cadenas principales y condensación por deshidratación de grupos terminales de hidroxietilo. Las unidades de dietilenglicol entran en las cadenas del polímero del producto reduciendo el punto de reblandecimiento del poliéster. En particular, cuando se utilizan compuestos de germanio como catalizador de policondensación, el contenido de unidades de dietilenglicol del poliéster es mayor que cuando se emplean compuestos de antimonio o de titanio como catalizador.

Hemos descubierto ahora que se puede preparar una gran cantidad de poliésteres de alto grado de polimerización en un período corto policondensando di(β -hidroxietil)tereftalato en presencia de: (1) Un compuesto de germanio, (2) un metal alcalino o ciertos compuestos de metal alcalino, (3) un glicol, y (4) un compuesto de fósforo. Estos poliésteres son útiles para la preparación de fibras, películas y otros productos moldeados exentos de descolocación.

Por consiguiente, el invento proporciona un procedimiento para la preparación de un poliéster donde del 80 al 100 % de las unidades estructurales cíclicas son unidades de etilentereftalato, que comprende policondensar di(β -hidroxietil)tereftalato, bien solo o en presencia de por lo menos un comonomero, en presencia de: (1) por lo menos un compuesto de germanio, (2) por lo menos un metal alcalino o un compuesto de metal alcalino que es un hidruro, hidróxido, óxido, sulfuro, alcoholato o fenolato de metal alcalino o una sal de metal alcalino de un ácido orgánico



e inorgánico (que no sea un ácido que contenga fósforo), (3) por lo menos un glicol y (4) por lo menos un compuesto fosforoso (que no sea un compuesto fosforoso que contenga germanio).

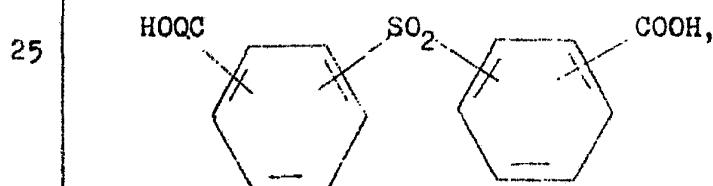
5 El procedimiento del invento se pone en práctica policondensando di(β -hidroxietil)tereftalato o una mezcla de monómeros policondensables que contienen di(β -hidroxietil)tereftalato en cantidad suficiente para dar por lo menos 80 % de unidades de etilentereftalato en el poliéster del producto, generalmente a temperaturas del orden de 10 230 - 300°C, preferiblemente 250 - 300°C, y con presiones no superiores a 30 mm Hg y preferiblemente no superiores a 1 mm Hg por parte de la policondensación, mientras se elimina etilenglicol, hasta que el producto alcanza un grado 15 de formación en fibras en la polimerización, v.g.; generalmente hasta que la viscosidad intrínseca $[\eta]$ alcanza el orden de 0,4 - 2, en un tipo de aparato de proceso discontinuo o de proceso continuo.

El di(β -hidroxietil)tereftalato, empleado como materia 20 prima, se prepara normalmente por una reacción de esterificación o de intercambio de éster entre ácido tereftalato o un derivado funcional del mismo, por ejemplo dimetiltereftalato, y etilenglicol o un derivado funcional del mismo, por ejemplo óxido de etileno. Por ejemplo, se puede 25 preparar haciendo reaccionar dimetiltereftalato con etilenglicol en presencia de un catalizador de intercambio de éster, a presiones que alcanza desde la presión atmosférica hasta 5 Kg/cm² relativos, y temperaturas del orden de 150 a 250°C, mientras se elimina el metanol liberado por 30 destilación, hasta que cesa completamente la formación de



metanol libre. La esterificación de catalizadores de intercambio de éster empleados normalmente en la reacción anterior comprende compuestos de litio, sodio, potasio, calcio, estroncio, bario, zinc, cadmio, aluminio, cerio, estaño, plomo, hierro, manganeso y cobalto. Se emplean en una cantidad de 0,005-1 % en peso basados en el componente de ácido tereftálico.

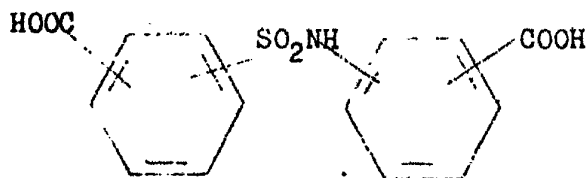
La cantidad permisible del comonomero que es policondensable con di(β -hidroxietil)tereftalato es, como máximo, 20 %. Como dichos comonomeros, por ejemplo, se pueden nombrar los siguientes: (a) un componente de ácido dibásico elegido entre ácidos dicarboxílicos alifáticos, v.g., ácidos oxalico, adípico, azelaico y sebatico y derivados de los mismos; ácidos dicarboxílicos aromáticos, v.g., ácidos isoftálico, 2,6-naftalendicarboxílico y difénico y derivados de los mismos; ácidos dicarboxílicos alicíclicos como son los ácidos ciclobutano-1,2-dicarboxílico y hexahidrotereftálico, ácidos dicarboxílicos que contienen otros elementos distintos al carbono, hidrógeno y oxígeno, v.g., sodio-3,5-dicarboxílico benzeno sulfonato, ácido 5-metilsulfoisoftálico y los compuestos de la fórmula:



30



5



10

15

20

ácidos polibásicos tales como el ácido trimelítico y piro-
metílico; (b) un componente diol, v.g., dietilenglicol,
propilenglicol, neopentilglicol, polietilglicol, butanodiol,
p-xilelenglicol, ciclohexano-1,4-dimetanol, difenol A, y
2,2-di(p-hidroxietoxifenil)propano; (c) un componente po-
liol, v.g., glicerina y pentaeritritol; y (d) un componen-
te de ácido hidroxicarboxílico, v.g., ácidos p-(β -hidro-
xietoxi)benzoico, vanílico y glicólico. Como es lógico,
el componente policondensable no queda limitado a lo expues-
to anteriormente. Asimismo, además de dichos componentes
policondensables, se pueden añadir componentes monofuncio-
nales tales como ácido benzoico, ácido toluico o metoxi-
polietilenglicol, con la finalidad, por ejemplo, de ajus-
tar el peso molecular.

25

30

Se han empleado metales alcalinos y compuestos de me-
tal alcalino como catalizadores de policondensación en la
preparación de poliésteres a partir de di(β -hidroxietil)
tereftalato, pero el uso de tales materiales junto con com-
puestos de germanio según el invento proporcionan un efec-
to catalítico sorprendente y mucho más eficaz que lo que
cabría esperar con el empleo de cualquiera de los componen-



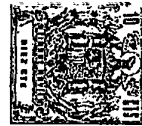
tes por sí solo. El compuesto que contiene fósforo que se añade también al sistema de policondensación inhibe las reacciones secundarias motivo de objeción, lo cual sorprendente; puesto que el metal alcalino o el compuesto de metal alcalino, cabría esperar que reaccionara con el compuesto de fósforo y perdiera su actividad catalítica de policondensación casi completamente (véase el ejemplo 13). No obstante, una eficacia de policondensación mayor que la que se consigue con el empleo de un compuesto de germano por sí solo se obtiene todavía de hecho aún cuando la cantidad de compuesto de fósforo que se añade sea superior a la necesaria teóricamente para destruir el metal alcalino o el compuesto de metal alcalino.

Con el presente invento se pueden emplear compuestos de germanio cristalinos baratos en particular dióxido de germanio, como catalizador de policondensación. Como estos compuestos de germanio pueden volverse fácilmente solubles en la mezcla de reacción por el presente invento, se resuelve el problema que supone la reducción en la proporción de policondensación debida a la dificultad en disolver uniformemente los catalizadores. La disolución completa del catalizador en la mezcla de reacción contribuye también a la preparación de poliésteres de alto grado de polimerización que son útiles como materiales de fibras transparentes exentas de coloración y turbidez, películas y otros productos moldeados. Además, la deposición de catalizador insoluble sobre partes expuestas del recipiente de reacción, particularmente el tubo de alimentación del catalizador, se evita con eficacia. Así, el invento ofrece también ventajas en el sentido de que permite la opera-



ción continua del recipiente de reacción durante períodos prolongados de tiempo.

En esta memoria descriptiva, los términos "completamente disueltos" y "disolución completa" significan que por lo menos el 90 % del compuesto de germanio se disuelve o reacciona con el disolvente y se homogeiniza. Antes de llegar al procedimiento de este invento, empleamos mucho tiempo en estudios básicos sobre la actividad catalítica de los compuestos de germanio en un sistema de policondensación, e investigamos la causa de su baja actividad catalítica en la práctica. En el curso de nuestros estudios comparamos la cantidad inicial del catalizador de compuesto de germanio y el contenido de germanio en el poliéster sintetizado, y descubrimos que el contenido de germanio del poliéster era notablemente menor. Por ejemplo, cuando se utilizó tetraóxido de germanio en una cantidad correspondiente a 100 % ppm de germanio por parte del dimetilreftaleta inicial en una reacción de policondensación, llevada a cabo por espacio de 1,5 horas a presión reducida no superior a 1 mm Hg y a 275°C, el contenido de germanio del poliéster resultante era de 32 ppm, lo cual alcanzaba tan solo aproximadamente el 30 % del valor inicial. Hemos descubierto también que cuanto más prolongado sea el tiempo de policondensación, tanto menor será el contenido de germanio del polímero. Basándonos en los hechos anteriores, examinamos el resto de germanio, y detectamos una gran cantidad de germanio en el etilenglicol destilado y un depósito sobre las paredes superiores de los aparatos de policondensación. En estudios ulteriores, descubrimos que el compuesto de germanio utilizado como catalizador de policondensación reac-

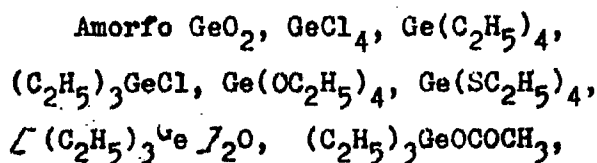


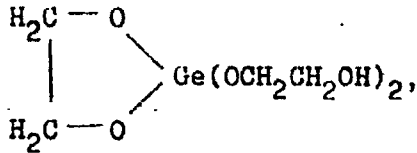
5 ciona con etilenglicol en la mezcla de reacción para formar etilenglicoxido de germanio que sublima en las condiciones de reacción de policondensación, v.g., temperatura elevada y presión reducida. Por lo tanto, la mayor parte del compuesto de germanio escapa del sistema de reacción por sublimación y, por consiguiente, el contenido de germanio del poliéster se reduce notablemente del valor inicial con lo que solamente se consigue una eficacia de policondensación insatisfactoria. Con el presente invento se evita notablemente dicha pérdida de compuesto de germanio del sistema de reacción debida a sublimación por la presencia simultánea del metal alcalino o ciertos compuestos del mismo. Así, según el procedimiento del invento, se puede acelerar el ritmo de reacción de la policondensación bajo la actividad catalítica de un compuesto de germanio y producir poliésteres de alto grado de polimerización en un corto período de tiempo. Asimismo, se evita el deterioro causado por la deposición del compuesto de germanio sublimado sobre las paredes o tubo de exhaustación del recipiente de reacción. Se ha averiguado también que la presencia del metal alcalino o el compuesto de metal alcalino contribuyen a inhibir la formación de unidades de dietilenglicol en la descomposición térmica de las cadenas principales y condensación por deshidratación de grupos terminales hidroxietilos y, por consiguiente, ayuda a evitar la reducción en el punto de reblandecimiento del poliéster.

15
20
25
30 Los compuestos de germanio útiles para el procedimiento del invento son compuestos de germanio tetravalentes, que son solubles en la mezcla de reacción en presencia del metal alcalino o el compuesto de metal alcalino. Como ejem

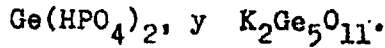


plos específicos, se pueden nombrar: hidruro de germanio, aluros e hidroaluros representados por la fórmula GeX_4 (donde X representa H, F, Cl, Br o I, y los cuatros X pueden ser diferentes), o compuestos complejos de los anteriores con amoniaco, v.g., $GeCl_4 \cdot 6NH_3$; óxidos de germanio o sulfuro; ácido germánico o germanato representado por la fórmula M_2GeO_3 , M_4GeO_4 , $M_2Ge_2O_5$ y $M_2Ge_5O_{11}$ (donde M representa H o un metal monovalente, y dos M pueden ser un metal divalente); compuestos de germanio que contengan oxígeno y fósforo tales como $Ge(HPO_4)_2$, $Ge_3(PO_4)_4$ y GeP_2O_7 ; compuestos de germanio que contengan nitrógeno, tales como $Ge(MH_2)_4$, $Ge(NCO)_4$, $GeCl_3NCO$; y compuestos organogermánicos de la fórmula R_nGeY_{4-n} , $R_3Ge-GeR_3$ o $(R_3Ge)_2Z$ (donde R representa grupos sustituidos a discreción alquilo, arilo, aralquilo, alcoxi, ariloxi, aralquiloxi, alquiltio, ariltio, aralquiltio, alquilamino o arilamino de 1-10 carbonos, siendo permisible que dos R formen grupos alquilendioxi, alquilinino o arililino; Y representa H, Cl, Br, I, M, OM, NCO, $OCOCH_3$ o NH_2 , teniendo M el mismo significado definido anteriormente y siendo permisible que dos Y formen NH; Z representa oxígeno o azufre; y n es un entero de 1-4), y se puede emplear por lo menos uno de dichos compuestos de germanio. Entre los ejemplos anteriores, por ejemplo los compuestos siguientes son solubles en la mezcla de reacción aún en presencia del metal alcalino o el compuesto de metal alcalino:





5



10

No obstante, el dióxido de germanio cristalino es el compuesto menos costoso y preferible desde un punto de vista económico.

15

Estos compuestos de germanio se utilizan generalmente en las cantidades, convertidas a germanio metálico, de 0,003-1 % en peso, preferiblemente 0,005-0,5 % peso, basado en el ácido tereftálico en el di(β -hidroxietil)tereftalato inicial. No cabe esperar una actividad catalítica suficiente con una cantidad inferior a 0,003 % en peso.

20

Los metales alcalinos y sus compuestos útiles para el procedimiento del invento comprenden: Los metales alcalinos, v.g., litio, sodio, potasio, rubidio y cesio; hidruros de metal alcalino, v.g., hidruros de litio, sodio, potasio, rubidio y cesio; hidróxidos, óxidos, sulfuros y alcoholatos y fenolatos de metal alcalino de la fórmula general $\text{M}'\text{OR}'$ (donde M' se elige entre litio, sodio, potasio, rubidio y cesio, y R' se elige entre H, M' , grupos alquilo,

25

arilo y aralquilo sustituidos discrecionalmente de 1-10 átomos de carbono, preferiblemente 1-7 carbonos), por ejemplo alcoholatos de metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, n-hexanol, ciclohexanol, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol y alcoholes benzílicos y fenolatos de

30

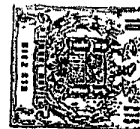
fenol y cresol; aluros de litio, sodio, potasio, rubidio y



cesio; y sales de ácidos inorgánicos y orgánicos de dichos metales alcalinos (que no sean las sales de ácido que contengan fósforo), v.g., carbonatos, bicarbonatos, nitratos, sulfatos, formatos, acetatos, propionatos, n-butiratos, iso-
5 butiratos, caproatos, acrilatos, cloroacetatos, oxalatos, succinatos, benzoatos, o-toluidatos, p-toluidatos, o-etilbenzoatos, ftalatos, 4-(β hidroxietoxi)benzoatos, de metales alcalinos. Se pueden utilizar simultáneamente una o más de estas sustancias alcalinas.

10 Las relaciones atómicas de metal alcalino a germanio en el catalizador son normalmente 0,5:1 a 5,0:1 preferiblemente 0,8:1 a 2,2:1. Cuando la relación es inferior a 0,5:1, la solubilidad de los compuestos de germanio escasamente solubles, como es el dióxido de germanio, en la mez-
15 cla de reacción puede ser demasiado baja para poder obtener una eficacia de policondensación satisfactoria. Con el empleo de cantidades aproximadamente equimolares o superiores de la sustancia alcalina, aún el dióxido de germanio se disuelve uniformemente y se mezcla en el sistema de reacción
20 para poder conseguir una gran eficacia de policondensación. Cuando la cantidad de metal alcalino o compuesto del mismo excede del 0,2 % en peso, basado en el componente de ácido tereftálico, los polímeros del producto toman una coloración amarilla o ligeramente amarillenta. Esta coloración
25 reduce notablemente el valor comercial del producto y es preferible evitarla.

Según el invento, el compuesto de germanio y metal alcalino o compuesto del mismo pueden añadirse al sistema de reacción bien simultáneamente o por separado. Asimismo, no
30 es crítico el orden de adición. Se pueden añadir como ta-



les, o disueltos o en suspensión, juntos o por separado, en un disolvente que es inócua a las reacciones de síntesis de éster y policondensación. El medio más eficaz consiste en añadir una solución simple que contenga ambos compuestos. Como disolvente, se pueden emplear glicoles, por ejemplo etilenglicol, dietilenglicol y propilenglicol, siendo el de mayor preferencia el etilenglicol.

Nuestra solicitud nº 4.314/71 (nº de serie 1.254.880) describe y reivindica composiciones que comprenden un glicol que lleva disuelto dióxido de germanio y un metal alcalino e hidruro, hidróxido, óxido, sulfuro, alcoholato o fenolato de metal alcalino o una sal de metal alcalino de un ácido inorgánico u orgánico, y la preparación de tales composiciones preparando los compuestos a una temperatura por debajo de 100°C en una mezcla de: (a) un glicol, (b) por lo menos un metal alcalino e hidruro, hidróxido, óxido sulfuro, alcoholato o fenolato de metal alcalino o una sal de metal alcalino de un ácido inorgánico u orgánico y (c) dióxido de germanio en tal cantidad que la relación atómica de metal alcalino a germanio sea de 0,5:1 a 5,0:1 o un producto de reacción de dióxido de germanio y un glicol en tal cantidad que la relación atómica del metal alcalino a germanio sea 0,5:1 a 8,0:1, y calentando la mezcla a una temperatura de forma que (c) quede completamente disuelto (según se define en la presente memoria).

La disolución del dióxido de germanio en glicoles tales como el etilenglicol a escala industrial encuentra varias dificultades prácticas, puesto que la operación exige un largo calentamiento bajo reflujo o el empleo de condiciones de temperatura y presión elevadas. Además, existe

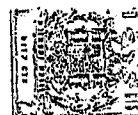


la tendencia de que se produzcan reacciones secundarias del glicol durante el procedimiento de disolución; El dióxido de germanio es normalmente cristalino, excepto el producto amorfo preparado por medios especiales, pero su cristalinidad es de diversos grados, y su solubilidad en glicoles varía ampliamente dependiendo de su grado de cristalinidad. Por ejemplo, un dióxido de germanio comercial con un 98 % de pureza se añade a etilenglicol en la relación de 33gm/litro, se calienta a diversas temperaturas durante 30 horas en agitación y después se mide su solubilidad en etilenglicol, obteniéndose los resultados siguientes:

TABLA 1

| Temperatura (°C) | Solubilidad (gm/litro) |
|---------------------|---------------------------|
| 100 | 2 |
| 150 | 8 |
| 170 | 14 |
| 180 | 22 |
| 197 | 24 |

Según se demuestra, la solubilidad mejora con la elevación de temperatura, pero no se puede conseguir una disolución completa. Además, a temperaturas más elevadas la tendencia de coloración de la solución se vuelve más notable, lo cual es motivo de objeción. No obstante, el dióxido de germanio cristalino se disuelve satisfactoriamente en la mezcla de reacción en el proceso de elaboración del presente invento.



De este modo, el notable aumento en la solubilidad en saturación del dióxido de germanio en glicoles con la presencia simultánea del metal alcalino o compuesto del mismo se demuestra claramente al comparar la solubilidad en saturación de dióxido de germanio en etilenglicol solo, con la de etilenglicol que contenga el equivalente de hidróxido de potasio al dióxido de germanio. Las solubilidades en saturación a 30°C son como sigue:

10

TABLA 2

| Tipo de disolvente | Solubilidad en saturación (gm/litro) |
|-------------------------------------|---|
| Etilenglicol | 6,4 |
| Etilenglicol + hidróxido de potasio | 204,0 |

15

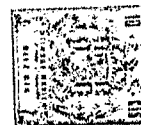
20

Por lo tanto, es evidente que la presencia simultánea del hidróxido de metal alcalino aumenta notablemente la solubilidad del dióxido de germanio.

25

La disolución de dióxido de germanio en un glicol en presencia simultánea del metal alcalino o compuesto del mismo va acompañado, no obstante, en ocasiones de una fuerte coloración dependiendo de las condiciones de disolución y el método empleados. Hemos realizado investigaciones extensas sobre la preparación rápida de soluciones de glicol incoloras de dióxido de germanio y como resultado hemos descubierto que si se añade dióxido de germanio en polvo al glicol donde se ha disuelto el metal alcalino o un compuesto del mismo o se ha añadido por adelantado, y la tempera-

30



tura del sistema se eleva gradualmente desde el valor inicial por debajo de 100°C, el dióxido de germanio puede disolverse rápidamente para dar una solución que virtualmente está exenta de coloración aún a elevadas temperaturas y puede tener una gran concentración de germanio.

La disolución por adelantado del metal alcalino o compuesto del mismo en glicoles se efectúa preferiblemente a baja temperaturas. Cuando se añade dióxido de germanio en polvo a la soluciones resultantes a temperaturas por debajo de 100°C, la mayor parte del polvo se disuelve en un período de tiempo relativamente corto. No obstante, la disolución completa a tales temperaturas exige un período de tiempo más prolongado. Por ejemplo, en disolvente de etilenglicol se necesitan de 5 a 6 horas a 100°C, y a 50°C permanece todavía un sólido parcialmente insoluble aún al cabo de 10 horas. Por el contrario, si el sistema se calienta después de la adición de dióxido de germanio a una temperatura por debajo de 100°C hasta una temperatura superior a 100°C, se consigue una disolución completa en unos minutos a varias decenas de minutos, dependiendo del régimen de elevación de la temperatura.

Se observa un fenómeno similar cuando se añaden simultáneamente al etilenglicol el metal alcalino sólido o su compuesto y el dióxido de germanio en polvo. Al elevar la temperatura del sistema desde una temperatura inferior a 100°C ambos sólidos se disuelven rápidamente de una forma simultánea. La adición de dióxido de germanio a glicoles a una temperatura por encima de 100°C debiera evitarse preferiblemente puesto que el riesgo de coloración de la solución es grande en dicha operación. Cuando se emplea etil-



englicol como disolvente, es preferible llevar a cabo la operación enteramente en atmósfera gaseosa inerte, puesto que el etilenglicol se ve fácilmente afectado por el oxígeno a temperaturas elevadas. En una modalidad de preferencia por lo menos el 50 % del dióxido de germanio se disuelve en un glicol a una temperatura inferior a 100°C con presencia simultánea de una cantidad predeterminada del metal alcalino o compuesto del mismo, y la parte restante sin disolver se disuelve a una temperatura comprendida entre 100 y 150°C. De este modo se pueden preparar soluciones de dióxido de germanio en glicol con una gran concentración en un período de tiempo corto sin que se produzcan reacciones secundarias motivo de objeción como es la coloración.

La relación atómica de metal alcalino a germanio en esta operación es normalmente de 0,5:1 a 5,0:1, v.g., 1:1. Si la relación es inferior a 0,5:1, la solubilidad del óxido de germanio se ve notablemente perjudicada. De nuevo, cuando se emplea solución de dióxido de germanio como catalizador de policondensación en la síntesis de poliésteres, supone un inconveniente una relación atómica de metal alcalino a germanio de más de 5,0:1, puesto que se puede producir coloración del poliéster.

Igualmente hemos descubierto que las soluciones en glicol de dióxido de germanio pueden prepararse convenientemente formando primero el producto de reacción del dióxido de germanio con un glicol y añadiendo el compuesto resultante a glicoles donde se encuentra simultáneamente presente por lo menos un metal alcalino o compuesto del mismo. La cantidad apropiada del metal alcalino o compuesto de metal alcalino es la necesaria para que la relación atómica del me-



tal alcalino al germanio sea de 0,5:1 a 8,0:1, v.g., 1:1. Si es inferior a 0,5:1, se perjudicarán notablemente la solubilidad del producto de reacción en glicoles. El orden de adición del producto de reacción del dióxido de germanio con un glicol y el metal alcalino o compuesto del mismo a los glicoles no es un factor crítico. Ambos se pueden añadir simultáneamente. Para demostrar el efecto de este método, la solubilidad en saturación del producto de reacción de dióxido de germanio con etilenglicol (a) en etilenglicol y (b) en etilenglicol que contenía una cantidad equimolar de hidróxido de potasio al germanio en el compuesto, se compararon a 3°C, 30°C, 65°C y 100°C. Los resultados se indican en la tabla 3 a continuación.

15

TABLA 3

Solubilidad en saturación
(gm/litre) *

| Tipo de disolvente | 3°C | 30°C | 65°C | 100°C |
|--|-----|------|------|-------|
| Etilenglicol + hidróxi- do de potasio | 200 | 210 | 250 | > 300 |
| Etilenglicol | 2 | 5 | 20 | 45 |

20

* La concentración del producto de reacción en la solución se expresó como la de dióxido de germanio.

25

Los resultados anteriores indican claramente que la presencia de la sustancia alcalina mejora notablemente la solubilidad del producto de reacción en los glicoles. Así, cuando se añade el producto de reacción de dióxido de germanio con etilenglicol a un glicol donde estén presentes simultáneamente uno o más de los metales alcalinos especi-

30



5 ficados o compuestos de los mismos, se puede preparar una solución en glicol de compuesto de germanio homogénea y espesa en un período de tiempo corto, sin calentar ni agitar durante un período de tiempo prolongado. Además, el compuesto de germanio no se precipita a la temperatura del ambiente.

10 Según el presente invento, el compuesto de germanio y el metal alcalino o compuesto de metal alcalino pueden añadirse al sistema de reacción en cualquier estadio antes de que termine la reacción de policondensación. Por ejemplo, cuando se trata de poliésteres para síntesis de dimetil-
15 tereftalato y etilenglicol, se pueden añadir a la mezcla de reacción antes de la reacción de intercambio de éter para preparar el di(β -hidroxietil)tereftalato inicial, o al sistema después de la reacción de intercambio de éster pero antes de eliminar el exceso de etilenglicol del sistema a presiones atmosféricas o reducidas. De este modo, el di(β -hidroxietil)tereftalato inicial puede contener uno
20 u otro o ambos del compuesto de germanio y metal alcalino o compuesto del metal alcalino. La adición puede efectuarse también durante la reacción de policondensación. Se ha descubierto que si se añade en este estadio el compuesto de germanio al sistema de reacción antes de completarse la reacción de policondensación, en no menos de 2 partes, se
25 pueden obtener poliésteres de alto grado de polimerización y un mínimo de contenido de unidades de dietilenglicol en un período de tiempo más corto y con mejores ventajas económicas si se compara con el caso de añadir la cantidad total del compuesto de germanio en una sola operación.

30 Según nuestros estudios, en el estadio inicial de la



5 policondensación el régimen de policondensación se ve poco
afectado por la cantidad de compuesto de germanio en el su-
puesto que haya presente por lo menos 0,002 % en peso del
compuesto de germanio, convertido a su contenido de germa-
nio, basado en el ácido tereftálico en la materia prima di-
10 (β -hidroxietiltereftalato. A este respecto, la etapa ini-
cial es notablemente diferente de la etapa ulterior de po-
licondensación. Por consiguiente, el escape de catalizador
al exterior del sistema de reacción puede reducirse al mí-
nimo realizando en el período inicial de la reacción de po-
licondensación con una baja concentración de catalizador
y añadiendo después el compuesto de germanio antes de com-
pletarse la policondensación. De este modo se consigue una
síntesis más rápida y más económica de poliésteres de alto
15 grado de polimerización con una sola adición de la cantidad
total del catalizador.

Hemos descubierto además que, cuando se utilizan com-
puestos de germanio como catalizador de policondensación,
las unidades de dietilenglicol que entran en las cadenas
20 principales de los poliésteres, se forman principalmente
en el estadio o etapa inicial de la policondensación, y se
forman raramente durante estadios ulteriores; asimismo he-
mos descubierto que cuanto mayor sea la cantidad de cata-
lizador tanto mayor será la formación de unidades de die-
25 tilenglicol. Por lo tanto, cuando se practica la adición
dividida descrita anteriormente del catalizador, la forma-
ción de unidades de dietilenglicol en las cadenas principa-
les es mucho menor, debido al contenido de compuesto de ger-
manio reducido del sistema en el estadio inicial de la reac-
30 ción. De este modo se pueden obtener poliésteres de más al-



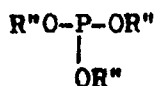
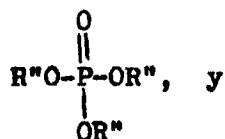
ta calidad.

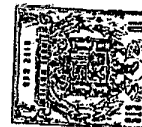
En dicho método de adición, la primera adición puede llevarse a cabo en cualquier estadio que se desee antes de que se inicie la reacción de policondensación. Cuando se trata de sintetizar el poliéster a partir de dimetil-
5 reftalato y etilenglicol, es conveniente añadir, no obstante, la primera fracción antes de la reacción de intercambio de éter, o después de la reacción de intercambio de éter pero antes de la eliminación del exceso de etilenglicol del sistema a presión atmosférica o presión reducida, de forma
10 que el di(β -hidroxietil)tereftalato inicial contenga el compuesto de germanio por adelantado. Asimismo, la cantidad de la primera reacción deberá ser por lo menos 0,002 % en peso, convertida al contenido de germanio en la misma, basado en el ácido tereftalato en el di(β -hidroxietil)
15 tereftalato. La adición de la segunda fracción y fracciones subsiguientes del catalizador de policondensación se efectúa preferiblemente cuando el grado por término medio de polimerización del polímero ha alcanzado 15-80 % del grado promedio finalmente deseado de la polimerización del poliéster. La cantidad de cada reacción no es menor al 0,002
20 % en peso, convertida en contenido de germanio basado en el ácido tereftalico en el di(β -hidroxietil)tereftalato. En total el compuesto de germanio, convertido a su contenido de germanio, no deberá exceder preferiblemente del 1% en peso, Si la adición de la segunda fracción y fracciones subsiguientes del catalizador se efectúa antes de que el grado de polimerización por término medio del producto alcance 15 % del grado final deseado de polimerización, el resultado es muy poco diferente al caso de añadir el catalizador
25
30



de una vez. De nuevo, la adición de la segunda fracción y fracciones subsiguientes de catalizador al sistema después que el grado de polimerización del producto excede del 80 % del valor final deseado es inconveniente puesto que la policondensación terminará antes de que haya aparecido la actividad catalítica de la segunda fracción y fracciones posteriores. El compuesto de germanio empleado en la segunda fracción y fracciones posteriores de catalizador no ha de ser necesario idéntico al que se utilizó como primera fracción.

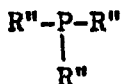
En el procedimiento del presente invento, la presencia de un compuesto fosforoso según el invento evita reacciones secundarias motivo de objeción tales como descomposición, durante la síntesis del poliéster, se pueden emplear amplias variedades de compuestos fosforosos orgánicos e inorgánicos, v.g., oxiácidos de fósforo, tales como ácidos fosfórico, fosforoso, hipofosforoso, metafosfórico y pirofosfórico, sales de oxiácido de fósforo tales como sales de metal alcalino, sales de metal alcalinotérreo y sales de amonio de los oxiácidos anteriores de fósforo, haluros de fósforo tales como tricloruro de fósforo y pentacloruro; oxihaluros de fósforo tales como oxiclорuro de fósforo, ésteres de oxiácidos de fósforo representados por las fórmulas



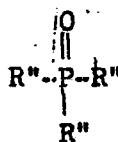


(donde Rⁿ se elige entre hidrógeno y grupos alquilo, arilo y aralquilos sustituidos discrecionalmente, de 1-18 carbonos; por lo menos uno de los radicales Rⁿ es un grupo distinto al hidrógeno, y tres radicales Rⁿ pueden ser iguales o diferentes); fosfinas y óxidos de fosfinas representados por las fórmulas

5



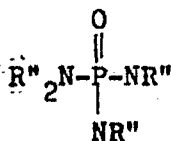
y



10

(donde Rⁿ tiene la misma significación que se ha definido anteriormente); y fosforilamidas representadas por la fórmula

15



20

(donde Rⁿ tiene el mismo significado que se ha definido anteriormente).

25

Un grupo de compuestos fosforosos que pueden emplearse comprende ácido fosfórico, trimetilfosfato y trimetilfosfito. Estos compuestos fosforosos pueden añadirse al sistema de reacción en cualquier estadio que se dese después de la esterificación o reacción de intercambio de éster y antes o después de que se inicie la reacción de policondensación. Si el compuesto de germanio se añade en más de una parte, según se ha descrito anteriormente, estos compuestos fosforosos se añaden preferiblemente con la

30



segunda fracción de catalizador para producir un poliéster de alto grado de polimerización. Los compuestos de fósforo pueden emplearse como tales, o disueltos o en suspensión en disolventes que no sean perjudiciales a la reacción de policondensación, por ejemplo glicoles. La cantidad apropiada del compuesto fosforoso difiere algo dependiendo de las cantidades de catalizador de la esterificación o de intercambio de éster y catalizador de policondensación que se empleen, pero normalmente oscilan, convertidas a átomos de fósforo de 0,001-1 % en peso, preferiblemente 0,001-0,3 % en peso, basado en el ácido tereftálico en el di(β -hidroxietil)tereftalato.

A continuación se explica el invento con relación a ejemplos de trabajo, donde las partes se exponen en peso. La viscosidad $[\eta]$ es la viscosidad intrínseca medida en un disolvente mezclado consistente en 50 partes de fenol y 50 partes de tetracloroetano, a 30°C. A menos que se especifique lo contrario, el grado de blancura se calculó a partir de la fórmula expuesta a continuación, utilizando la reflectividad de fibra hilada y sin estirar de 1,8 deniers bobinada en una célula de cristal, medida con un espectrofotómetro, a menos que se indique lo contrario.

$$\text{Blancura (\%)} = 4 \times (\text{reflectividad a } 450\text{m}\mu) - 3 \times (\text{reflectividad a } 550\text{ m}\mu)$$

Cuando el valor anterior es del 75 % o superior, el poliéster puede considerarse prácticamente incoloro.

El contenido de unidades de dietilenglicol del polímero se determina analizando la solución obtenida descomponiendo el polímero con hidrazina, por medio de cromatografía gaseosa, y se expresa por las moles % de dietilenglicol.



Ejemplo 1

Un sistema consistente en 100 partes de dimetilteref-
talato, 100 partes de etilenglicol y 0,05 partes de aceta-
to de zinc como catalizador de intercambio de éster se ca-
5 lentó a 185°C por espacio de dos horas, y el metanol forma-
do se eliminó del sistema por destilación. Entonces se añá-
dieron al sistema 0,03 parte de dióxido de germanio y 0,016
parte de hidróxido potásico disueltas en 10 partes de etil-
englicol y 0,03 partes de trimetilfosfato disuelto en 10
10 partes de etilenglicol. Después se elevó la temperatura
del sistema a 275°C calentando por espacio de 30 minutos,
mientras se eliminaba por destilación el etilenglicol. Ul-
teriormente se efectuó la policondensación por espacio de
15 minutos a 20-30 mm Hg, y durante 1,5 horas más a presión
reducida no superior a 1 mm de Hg, a 275°C. De este modo
se obtuvo un poliéster que tenía un $[\eta]$ de 0,71, una blan-
cura del 78 % y que contenía 1,8 mol % de dietilenglicol.

Ejemplo 2

Este ejemplo comparativo ilustra la omisión de la
20 sustancia alcalina que se utiliza simultáneamente con el
compuesto de germanio según el presente invento.

La reacción de intercambio de éster se realizó de una
manera similar al ejemplo 1. Se añadieron entonces al sis-
tema 0,03 parte de dióxido de germanio en suspensión en 10
25 partes de etilenglicol como catalizador de policondensación,
y 0,03 partes de trimetilfosfato disueltas en 10 partes de
etilenglicol, como aditivo. Las operaciones ulteriores se
realizaron de un modo similar al ejemplo 1. El poliéster
del producto tenía un $[\eta]$ de 0,43, una blancura del 86 %
30 y un contenido de dietilenglicol de 2,3 moles %. Por lo

573



tanto, el grado de polimerización fué menor que el del producto del ejemplo 1, mientras que el contenido de dietilenglicol era mayor. Probablemente esto se debe a la deficiente solubilidad del dióxido de germanio.

5 Ejemplo 3

10 A la mezcla de reacción resultante de la reacción de intercambio de éster realizada de un modo similar a la del ejemplo 1, se añadieron 0,01 parte de dióxido de germanio y 0,005 parte de hidróxido de sodio disueltas en 10 partes de etilenglicol, y 0,03 parte de ácido fosforoso disuelto en 5 partes de etilenglicol. La policondensación se realizó de un modo similar al ejemplo 1.

15 La blancura $[\eta]$ y el contenido de dietilenglicol de los poliésteres del producto obtenidos en los ejemplos 3-31, así como los controles o testigos, se indican en la tabla 4.

Ejemplo 4

20 A la mezcla de reacción resultante de una reacción de intercambio de éster realizada de un modo similar al ejemplo 1, se añadieron por separado 0,01 parte de dióxido de germanio en suspensión en 5 partes de etilenglicol, 0,01 parte de hidróxido de potasio disuelto en 5 partes de etilenglicol y 0,03 partes de trifenilfosfato disuelto en 5 partes de etilenglicol. Realizando la policondensación de un modo similar al ejemplo 1, se obtuvo un poliéster de gran calidad.

Ejemplo 5

30 A la mezcla de reacción antes de iniciarse la reacción de intercambio de éster, se añadió 0,02 partes de dióxido de germanio, y después se efectuó el intercambio de éster



ter de un modo similar al ejemplo 1. Después se añadieron al sistema 0,01 parte de hidróxido de potasio y 0,03 partes de trimetilfosfito disuelto en 10 partes de etilenglicol, seguido de policondensación.

5 Ejemplo 6

A 500 partes de etilenglicol, se añadieron primero 5 partes de sodio metálico y se disolvieron. Entonces se añadieron 22,7 partes de dióxido de germanio (equimolar al sodio metálico) a la solución anterior, y se disolvió completamente por agitación durante 15 minutos a 100°C. (Así mismo a título de comparación, se añadieron 22,7 partes de dióxido de germanio solo a 500 partes de etilenglicol y se agitó la mezcla durante 30 horas a 100°C. No obstante, la disolución del dióxido de germanio en etilenglicol era todavía incompleta).

Se realizó una reacción de intercambio de éster de un modo similar al ejemplo 1, y a la mezcla de reacción se añadió 0,7 parte de la solución catalítica sintetizada según se ha indicado (0,03 parte convertidas a dióxido de germanio) como catalizador de policondensación. Asimismo se añadieron como aditivo, 0,03 partes de trimetilfosfato disuelto en 5 partes de etilenglicol. Ulteriormente se elevó la temperatura del sistema a 257°C calentando por espacio de 30 minutos y se eliminó por destilación etilenglicol. La policondensación se llevó a cabo en 15 minutos a 20-30 mm Hg y durante 1,5 horas más a presión reducida no superior a 1 mm Hg a 275°C.

25 Ejemplo 7

Este ejemplo comparativo ilustra el caso de omitir el uso simultáneo de la sustancia alcalina en el sistema



catalítico de policondensación.

Después de realizar una reacción de intercambio de éster de un modo similar al ejemplo 1, se añadió 0,03 partes del dióxido de germanio disuelto en 1 parte de etilenglicol a la mezcla de reacción como catalizador de policondensación, junto con 0,3 parte de trimetilfosfato disuelto en 5 partes de etilenglicol. Las operaciones ulteriores se realizaron de un modo similar al ejemplo 6.

Ejemplo 8

Se preparó una solución de etileto sódico disolviendo 10 partes de sodio metálico en 100 partes de etanol, a las que se añadieron 22,7 partes (0,5 moles basadas en el sodio metálico) de dióxido de germanio y 50 partes de etilenglicol. Después de calentar por espacio de 15 minutos en agitación con reflujo, se obtuvo una solución uniforme.

Se efectuó una reacción de intercambio de éster de un modo similar al ejemplo 1, y se añadieron al sistema 0,08 partes de solución catalítica preparada según se ha indicado como catalizador de policondensación (0,01 parte convertida a dióxido de germanio). Asimismo se añadieron al sistema 0,03 partes de ácido fosforoso disueltas en 5 partes de etilenglicol, seguido de policondensación similar al ejemplo 1.

Ejemplo 9

Se añadieron 5 partes de potasio metálico a 100 partes de n-butanol, y al disolverse el potasio metálico, se eliminó el exceso de n-butanol por destilación en una corriente de nitrógeno. Al butilato potásico obtenido de este modo, se añadieron 50 partes de etilenglicol y 13,4 partes de dióxido de germanio (equimolar al potasio metálico),



seguido de agitación de 20 minutos a 100°C. De este modo se obtuvo una solución homogénea.

5 A los mismos materiales iniciales para la síntesis de éster como los empleados en el ejemplo 1, se añadió 0,116 parte de la solución catalítica preparada según se ha indicado (0,02 parte convertida en dióxido de germanio al iniciarse la reacción de intercambio de éster, y la reacción de intercambio de éster se realizó de un modo similar al ejemplo 1. Después se añadió 0,03 partes de trifenilfosfito disuelto en 5 partes de etilenglicol al sistema, seguido de la reacción de policondensación similar a la del ejemplo 1.

Ejemplo 10

15 Después de realizar una reacción de intercambio de éster similar al ejemplo 1, se añadió 0,01 parte de etilato sódico sólido y 0,01 parte de dióxido de germanio al sistema, seguido de una adición de 0,03 partes de trimetilfosfato disuelto en 5 partes de etilenglicol. Las operaciones posteriores se realizaron de un modo similar al ejemplo 1. El poliéster resultante de la policondensación tenía una gran calidad demostrada en la tabla 4.

Ejemplo 11

25 Los mismos materiales formadores del poliéster que se emplearon en el ejemplo 1, 0,02 partes de dióxido de germanio y 0,005 partes de sodio metálico, se añadieron antes de iniciarse la reacción de intercambio de éster. Después de realizar la reacción de intercambio de éster de un modo similar al ejemplo 1, se añadió 0,03 partes de ácido fosforoso al sistema, seguido de la policondensación realizada de un modo similar al ejemplo 1.



Ejemplo 12

A los mismos materiales formadores de poliéster empleados en el ejemplo 1, se añadió 0,02 parte de dióxido de germanio antes de la reacción de intercambio de éster que se realizó después de un modo similar al ejemplo 1. Entonces se añadieron 0,04 parte del derivado sódico de alcohol benzílico y 0,03 parte de trifenilfosfito al sistema de reacción, junto con 10 partes de etilenglicol. Realizando la policondensación de un modo similar al ejemplo 1, se obtuvo un poliéster de buena calidad.

Ejemplo 13

Se añadió 0,05 parte de tetraóxido de germanio a los materiales formadores de poliéster empleados en el ejemplo 1, y se realizó una reacción de intercambio de éster de un modo similar a dicho ejemplo 1. Entonces se añadieron al sistema 0,02 parte de hidróxido de sodio y 0,04 parte de trimetilfosfato, seguido de la policondensación realizada de un modo similar al ejemplo 1. El poliéster del producto tenía una $[\eta]$ de 0,81, una blancura del 73 % y un contenido de dietilenglicol de 1,8 mol %.

Cuando se omitió la adición del hidróxido de sodio en los procedimientos anteriores, el poliéster del producto tenía un $[\eta]$ de 0,68, una blancura del 81 % y un contenido de dietilenglicol del 2,4 mol %. Por lo tanto, en la muestra testigo, el grado de polimerización fue bajo y el contenido de dietilenglicol elevado, probablemente a causa de que el $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ se perdió por sublimación. Asimismo cuando se utilizó 0,05 partes de acetato de zinc como catalizador de intercambio de éster y se realizó la policondensación ulterior en presencia de 0,02 parte de hidróxido de



sodio y 0,04 parte de trimetilfosfato, prácticamente no se produjo policondensación. Esto es probablemente debido a que la actividad catalítica de policondensación del hidróxido de sodio se suprimió por el compuesto fosforoso.

5 Ejemplo 14

Se realizó una reacción de intercambio de éster idéntica a la del ejemplo 1, a excepción de que se añadió 0,03 parte de tetraetilgermanio como catalizador de policondensación. Entonces se añadieron 0,02 parte de hidróxido potásico y 0,03 parte de ácido fosforico al sistema, seguido de la policondensación realizada de un modo similar al ejemplo 1.

10 Ejemplo 15

A los mismos materiales formadores del poliéster empleados en el ejemplo 1, se añadieron 0,07 parte de acetato de manganeso como catalizador de intercambio de éster, 0,04 parte de etilato de potasio y 0,05 parte de etilenglicólido de germanio, obtenido a partir de tetraóxido de germanio y etilenglicol, y la reacción de intercambio de éster se efectuó de un modo similar al ejemplo 1. Entonces se añadió 0,05 parte de ácido fosforoso, seguido de la policondensación realizada de un modo similar al ejemplo 1.

15 Ejemplo 16

Después de realizar la reacción de intercambio de éster de un modo similar al ejemplo 1, se añadió una solución consistente en una parte de etilenglicol y 0,01 parte de sodio, 0,02 parte de dióxido de germanio amorfo y 0,03 parte de trifenilfosfito, seguido de la policondensación de una manera similar al ejemplo 1.



Ejemplo 17 (comparativo)

Se repitió el ejemplo 16 a excepción de que se omitió la adición de trifenilfosfito. El poliéster del producto tenía una $[\eta]$ de 0,89, una blancura del 53 %, y un contenido de dietilenglicol de 3,6 moles %. En ausencia del compuesto fosforoso, la $[\eta]$ fué superior, pero el producto tenía una blancura inferior y aumentó su contenido de dietilenglicol.

Ejemplo 18

Después de realizar la reacción de intercambio de éster de un modo similar al ejemplo, se añadieron al sistema 0,03 parte de etóxido de sodio, 0,05 parte de fosfato de germanio y 0,01 parte de trimetilfosfato, seguido de policondensación realizada de un modo similar al ejemplo 1.

Ejemplo 19

Un sistema consistente en 100 partes de dimetiltereftalato, 72 partes de etilenglicol y 0,03 parte de acetato de zinc como catalizador de intercambio de éster, se calentó a 160-200°C por espacio de 2 horas, y el metanol formado se eliminó por destilación del sistema de reacción. Entonces, como catalizador de policondensación, se añadieron 0,03 parte de dióxido de germanio y 0,02 parte de carbonato potásico disuelto en 2 partes de etilenglicol y 0,05 partes de trimetilfosfato disuelto en 2 partes de etilenglicol. La temperatura del sistema se elevó a 240°C calentando por espacio de 30 minutos mientras se eliminaba etilenglicol del sistema por destilación. Se continuó calentando hasta que la temperatura alcanzó 270°C. Mientras tanto se realizó policondensación a presión reducida de 20,30 mm Hg por espacio de 30 minutos y por espacio de 1,5 horas más a la



misma temperatura y a presión reducida no superior a 1 mm de Hg.

No obstante, obsérvese que en los ejemplos 19-27, la blancura se determinó como sigue: El polímero se disolvió en o-clorofenol y se midieron sus porcentajes de transmisiones a 410 y 550 micras con un espectrofotómetro. Tomando como base los resultados medidos, se calculó la blancura por la ecuación siguiente:

$$\begin{aligned} \text{Blancura} &= 4 \times (\text{porcentaje de transmisión a } 410 \text{ m}\mu) \\ &- 3 \times (\text{porcentaje de transmisión a } 550 \text{ m}\mu) \end{aligned}$$

Cuando la blancura es del 75 % o más, el poliéster puede considerarse como virtualmente incoloro.

Ejemplo 20 (comparativo)

Después de una reacción de intercambio de éster similar a la del ejemplo 19, una suspensión formada por 0,03 parte de dióxido de germanio y 2 parte de etilenglicol (que no contenía carbonato potásico) como catalizador de policondensación, y una solución consistente en 0,05 partes de trimetilfosfato y 2 partes de etilenglicol, se añadieron a la mezcla de la reacción seguido de policondensación realizada de un modo similar al ejemplo 19. El polímero del producto tenía una $[\eta]$ de 0,49, una blancura del 83 %, y un contenido de dietilenglicol de 2,5 moles %. La baja $[\eta]$ y el elevado contenido de dietilenglicol se debieron probablemente a una deficiente solubilidad del dióxido de germanio.

Ejemplo 21 (comparativo)

Se repitió el ejemplo 20 a excepción de que el catalizador de policondensación se reemplazó por una solución obtenida añadiendo 0,03 parte de dióxido de germanio a 4 partes de etilenglicol y calentando la mezcla a 170°C por



espacio de 30 horas (sin contener carbonato potásico). El polímero del producto tenía un $[\eta]$ de 0,67, una blancura del 67 % y un contenido de dietilenglicol de 3,5 moles %. Este resultado demuestra que aún cuando se utilice una solución de etilenglicol donde se ha disuelto dióxido de germanio durante un largo período, como catalizador de policondensación, la $[\eta]$ del polímero es bastante baja en ausencia de sustancia alcalina. Asimismo, la blancura y contenido de etilenglicol del producto son insatisfactorias.

10 Ejemplo 22

Después de realizar la reacción de intercambio de éster similar al ejemplo 19, se añadieron 0,02 parte de dióxido de germanio y 0,01 parte de carbonato sódico disueltas en 2 partes de etilenglicol, y 0,05 partes de trifenilfosfato disuelto en 2 partes de etilenglicol. Después se realizó la policondensación de la mezcla de una manera similar al ejemplo 19.

15 Ejemplo 23

Después de realizar la reacción de intercambio de éster de un modo similar al ejemplo 19, se añadieron 0,02 parte de dióxido de germanio y 0,016 partes de carbonato de hidrógeno sódico disueltas en 2 partes de etilenglicol y 0,05 parte de trifenilfosfato disuelta en 2 partes de etilenglicol. El sistema se policondensó después de un modo similar al ejemplo 19.

25 Ejemplo 24

Después de realizar la reacción de intercambio de éster de un modo similar al ejemplo 19, se añadieron 0,02 parte de dióxido de germanio y 0,019 parte de acetato potásico disueltas en 2 partes de etilenglicol, y 0,05 parte de tri-



metilfosfato disuelto en 2 partes de etilenglicol. La mezcla se policondensó entonces de una manera similar al ejemplo 19.

Ejemplo 25

5 Después de realizar la reacción de intercambio de éster de un modo similar al ejemplo 19, se añadieron 0,02 parte de dióxido de germanio y 0,014 parte de carbonato de litio disueltas en 2 partes de etilenglicol, y 0,05 parte de trimetilfosfato disuelto en 2 partes de etilenglicol, y el
10 sistema se policondensó.

Ejemplo 26

 Se cargó un autoclave equipado con una columna de destilación con 100 partes de ácido tereftálico, 70 partes de etilenglicol y 0,2 parte de acetato de calcio. El sistema
15 en el autoclave se hizo reaccionar a 240°C y una presión de 2,2 Kg/cm² relativos, mientras que el gas formado se eliminó a través de la boca de escape de gas. Cuando se detuvo la destilación de agua, se redujo la presión a 1,0 Kg/cm²
20 relativos, y se continuó la reacción por espacio de 30 minutos más. Se añadieron a la mezcla de reacción 0,02 parte de dióxido de germanio y 0,042 parte de benzoato de rubidio disueltas en 2 partes de etilenglicol y 0,03 parte de trifenilfosfito disuelto en 2 partes de etilenglicol, y el sistema se calentó a 270°C. Después se policondensó a presión reducida de un modo similar al ejemplo 19.
25

Ejemplo 27

 Después de realizar la reacción de intercambio de éster de un modo similar al ejemplo 19, se añadieron 0,02 parte de dióxido de germanio y 0,062 parte de carbonato de cesio disueltas en 2 partes de etilenglicol, y 0,05 parte de
30



trimetilfosfato disuelto en 2 partes de etilenglicol, y la mezcla se policondensó de un modo similar al ejemplo 19.

Ejemplo 28

Después de realizar la reacción de intercambio de éster de un modo similar al ejemplo 1, se añadieron 0,01 parte de dióxido de germanio amorfo y 0,01 parte de sodio disuelto en 1 parte de etilenglicol, y 0,03 parte de trifenilfosfito. La temperatura del sistema se elevó a 275°C calentando por espacio de 30 minutos, y se eliminó por destilación el etilenglicol. Entonces el sistema se policondensó durante 15 minutos a presión reducida de 20-30 mm de Hg, y durante 30 minutos más a una presión reducida no superior a 1 mm de Hg a 275°C. El polímero del producto tenía una $[\eta]$ de 0,52. Entonces se añadió al sistema 0,01 parte de dióxido de germanio amorfo, y se continuó con la policondensación por espacio de 1 hora adicional a 175°C. El poliéster del producto tenía una $[\eta]$ de 0,86, una blancura del 81 %, y un contenido de dietilenglicol de 1,0 %.

Comparando este poliéster con el producto del ejemplo 16, que era idéntico al del este ejemplo a excepción de que la cantidad total de dióxido de germanio amorfo se añadió de una vez, la viscosidad, v.g., grado de polimerización, fué superior y el contenido de dietilenglicol menor.

Ejemplo 29

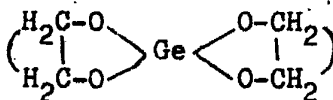
Después de realizar una reacción de intercambio de éster de un modo similar al ejemplo 1, se añadieron al sistema 0,01 parte de tetraetóxido de germanio, 0,03 parte de ácido fosforoso y 0,02 parte de hidróxido potásico. Entonces el sistema se policondensó por espacio de 30 minutos



de un modo similar al ejemplo 1. Después de esto el polí-
 mero del producto tenía una $[\eta]$ de 0,46. Entonces se aña-
 dió 0,02 parte de tetraóxido de germanio en suspensión
 de 0,1 parte de etilenglicol, y la policondensación conti-
 nuó por espacio de 1 hora en las mismas condiciones emplea-
 das en el ejemplo 1.

Ejemplo 30

Un sistema consistente en 100 partes de dimetilteref-
 talato, 100 partes de etilenglicol, 0,07 parte de acetato
 de manganeso como catalizador de intercambio de éster, y
 0,01 parte de tetraetilgermanio como catalizador de policon-
 densación, se sometió a una reacción de intercambio de és-
 ter de un modo similar al ejemplo 1. Después se añadió
 0,01 parte de etóxido de litio al sistema que después se
 policondensó por espacio de 30 minutos de una manera normal.
 El polímero del producto tenía entonces una $[\eta]$ de 0,56.
 Después se añadieron 0,02 parte de dietilendióxigermanio



y 0,03 parte de ácido fosforico al sistema, y se continuó
 la policondensación durante 1 hora a 275°C y a una presión
 reducida no superior a 1 mm de Hg. El poliéster del pro-
 ducto tenía una $[\eta]$ de 0,83, una blancura del 75 % y un con-
 tenido de dietilenglicol de 2,2 moles %.

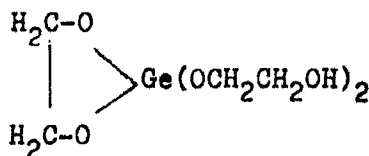
Las operaciones anteriores se repitieron a excepción
 de que se añadió 0,01 parte de tetraetilgermanio antes de
 iniciarse la reacción de intercambio de éster, y 0,01 parte
 de etóxido de litio, 0,02 parte de dietilendióxigermanio,



5 y 0,03 parte de ácido fosfórico se añadieron después de terminar la reacción de intercambio de éster. La policondensación se realizó por espacio de 1,5 horas. El poliéster del producto tenía una $[\eta]$ de 0,75, una blancura del 77 %
 10 y un contenido de dietilenglicol de 2,7 moles %. Por lo tanto, a menos que la adición de una segunda fracción del compuesto de germanio se efectúe después que el grado de polimerización del polímero producto alcance el valor apropiado, el poliéster finalmente obtenido tiene un bajo grado de polimerización y un elevado contenido de dietilenglicol.

Ejemplo 31

15 Un sistema consistente en 100 partes de dimetiltereftalato, 100 partes de etilenglicol, 0,05 parte de acetato de zinc y 0,01 parte de tetracloruro de germanio, se sometió a una reacción de intercambio de éster. Entonces se añadieron a la mezcla de reacción 0,01 parte de tetraóxido de germanio, 0,01 parte de hidróxido de sodio y 0,04 parte de trimetilfosfato. El sistema se policondensó después por espacio de 30 minutos de una forma normal. La $[\eta]$ del polímero del producto fué entonces de 0,55. Se añadió 0,01 parte de fosfato de germanio adicional, seguido de policondensación adicional de 30 minutos. Después de esto la $[\eta]$ del polímero alcanzó 0,79. Entonces se
 25 añadió una parte de

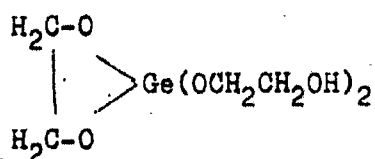




seguido de policondensación de 30 minutos. El poliéster del producto tenía una $[\eta]$ de 0,96, una blancura del 76 % y un contenido de dietilenglicol de 2,0 moles %.

5 En operaciones similares, la reacción de intercambio de éster se efectuó en presencia de 0,05 parte de acetato de zinc y 0,01 parte de tetracloruro de germanio. Entonces se añadieron simultáneamente al sistema 0,01 parte de óxido de germanio, 0,01 parte de fosfato de germanio, 0,01 parte de

10



15 0,01 parte de hidróxido de sodio y 0,04 parte de trimetilfosfato, seguido de policondensación por espacio de 1,5 horas de una manera normal. El poliéster del producto tenía una $[\eta]$ de 0,84, una blancura del 74 %, y un contenido de dietilenglicol de 2,6 moles %. Por lo tanto, comparado con
20 el producto anterior, este último producto tenía una viscosidad baja y su contenido de dietilenglicol era elevado.

TABLA 4

| 25 Ejemplo nº | $[\eta]$ | Blancura (%) | Contenido de dietilenglicol(mol %) |
|---------------|----------|--------------|------------------------------------|
| 3 | 0,67 | 84 | 1,4 |
| 4 | 0,69 | 80 | 1,4 |
| 5 | 0,71 | 76 | 1,6 |
| 30 6 | 0,73 | 79 | 1,3 |

TABLA 4 (continuación)



| Ejemplo nº | $[\eta]$ | Blancura (%) | Contenido de dietilen- glicol(mol %) | |
|------------------|-------------------|-----------------|---|-----|
| 5 (con- trol) | 7 | 0,43 | 86 | 2,4 |
| | 8 | 0,68 | 75 | 0,9 |
| | 9 | 0,70 | 81 | 1,4 |
| | 10 | 0,66 | 82 | 1,0 |
| | 11 | 0,73 | 77 | 1,5 |
| 10 | 12 | 0,73 | 73 | 1,4 |
| | 13 | 0,81 | 73 | 1,8 |
| | control | 0,68 | 81 | 2,4 |
| | 14 | 0,85 | 70 | 1,6 |
| | 15 | 0,82 | 75 | 1,8 |
| 15 | 16 | 0,82 | 78 | 1,5 |
| | (con- trol) 17 | 0,89 | 53 | 3,6 |
| | 18 | 0,76 | 81 | 0,8 |
| 20 | 19 | 0,73 | 74 | 2,3 |
| | (con- trol) 20 | 0,49 | 83 | 2,5 |
| | " " 21 | 0,67 | 68 | 3,5 |
| | 22 | 0,67 | 79 | 2,0 |
| | 23 | 0,68 | 78 | 2,1 |
| | 24 | 0,66 | 79 | 2,1 |
| | 25 | 0,67 | 78 | 2,0 |
| 25 | 26 | 0,66 | 76 | 2,2 |
| | 27 | 0,68 | 76 | 2,1 |
| | 28 | 0,86 | 81 | 1,0 |
| | 29 | 0,80 | 82 | 0,8 |
| | 30 | 0,83 | 75 | 2,2 |
| 30 | control | 0,75 | 77 | 2,7 |

TABLA 4 (continuación)



| Ejemplo nº | $[\eta]$ | Blancura (%) | Contenido de dietilenglicol (mol %) |
|---------------|----------|-----------------|-------------------------------------|
| 5 31 | 0,96 | 76 | 2,0 |
| control | 0,84 | 74 | 2,6 |

Ejemplos 32 - 37

10 Se realizaron reacciones de intercambio de éster y de policondensación de una manera similar al ejemplo 1, a excepción de que los compuestos identificados en la tabla 5 a continuación se añadieron como comonómeros a cada 100 partes de dimetiltereftalato y 90 partes de etilenglicol.

15 La $[\eta]$ blancura y contenido de dietilenglicol de cada poliéster producido se indican también en la misma tabla a continuación.

TABLA 5

| Ejemplo nº | Comonómero tipo | cantidad (partes) | $[\eta]$ dl/g | blancura (%) | Contenido de dietilenglicol (mol %) |
|---------------|--|----------------------|------------------|--------------|-------------------------------------|
| 25 32 | dimetilsoftalato | 10 | 0,70 | 79 | 2,0 |
| 33 | dimetiladipato | 10 | 0,68 | 75 | 1,8 |
| 34 | ciclohexano-1,4-dimetanol | 10 | 0,71 | 76 | 1,7 |
| 35 | p-xilenglicol | 10 | 0,72 | 76 | 1,8 |
| 36 | pentaeritritol | 5 | 0,76 | 72 | 2,1 |
| 30 37 | p-(β -hidroxietoxi) metilbenzoato | 10 | 0,67 | 80 | 1,6 |

NOTA



5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indica-
das son susceptibles de modificaciones de detalle en cuan-
to no alteren su principio fundamental, siendo lo que cons-
tituye la esencia del referido invento y por lo que se so-
licita Patente de Invención por 10 años en España, sobre:
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLIESTERES ; caracterizándose
10 por lo siguiente:

1.- Procedimiento para preparar poliésteres en que
de un 80 - 100 % de las unidades estructurales cíclicas son
unidades de tereftalato de etileno, caracterizado porque
comprende policondensar bi(β -hidroxietil)tereftalato, bien
15 solo o en presencia de por lo menos un comonomero, en pre-
sencia de : (1) por lo menos un compuesto de germanio; (2)
por lo menos un metal alcalino o compuesto de metal alcali-
no que es un hidruro, hidróxido, óxido, sulfuro, alcoholato
o fenolato de metal alcalino o una sal de metal alcali-
20 no de un ácido orgánico e inorgánico (que no sea un ácido
que contenga fósforo), (3) por lo menos un glicol, y (4)
por lo menos un compuesto de fósforo (que no sea un compues-
to de fósforo que contenga germanio).

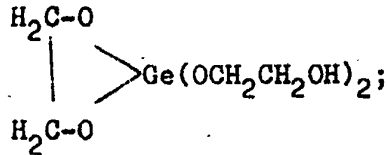
25 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
rizado porque la policondensación se lleva a cabo a una
temperatura de 250 a 300°C y a una presión no superior a
30 mm de mercurio.

30 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2,
caracterizado porque el compuesto de germanio es dióxido
germanio cristalino.

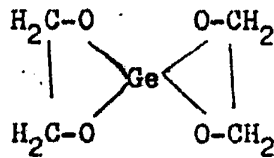


4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el compuesto de germanio es:

5 amorfo GeO_2 , $GeCl_4$, $Ge(C_2H_5)_4$;
 $(C_2H_5)_3GeCl$; $Ge(OC_2H_5)_4$; $Ge(SC_2H_5)_4$;
10 $[(C_2H_5)_3Ge]_2O$; $(C_2H_5)_3GeOCOCH_3$;



10



15

$Ge(HPO_4)_2$, $Ge_3(PO_4)_4$, Ge_2O_7 y $K_2Ge_5O_{11}$

20

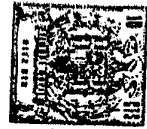
5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el peso del germanio presente es del 0,003 al 1 % en peso, basado en el ácido tereftálico en el bi(β-hidroxietil)tereftalato empleado como primera materia.

25

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el metal alcalino es litio, sodio o potasio.

30

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el metal alcalino el compuesto de metal alcalino es un metal alcalino o un haluro hidroxido, carbonato, bicarbonato, acetato, benzoato, alcoholato o fenolato de metal alcalino derivado de un alcohol o fenol de la fórmula $R'OH$, donde R' es un grupo alquilo, arilo o aralquilo



sustituídos o sin sustituir de 1 a 10 átomos de carbono.

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque

5 R' es -CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇, -C₄H₉;
-CH₂CH₂OH, -CH₂CH(OH)CH₃,

10 -CH₂CH₂OM; (donde M significa un metal alcalino), -C₆H₅, ó
-CH₂C₆H₅.

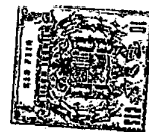
9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la relación atómica de metal alcalino a germanio es de 0,15:1 a 5,0:1.

15 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la relación es de 0,8:1 a 2,2:1.

20 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la cantidad de metal alcalino o compuesto de metal alcalino es como máximo del 0,2 % en peso basado en el peso del ácido tereftálico en el bi(β -hidroxietil)tereftalato empleado como primera materia.

25 12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el glicol es etilenglicol.

30 13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto de germanio se añade a la mezcla de reacción en más de una parte antes de completarse la policondensación, añadiéndose la primera parte antes de que comience la policondensación y



proporcionando por lo menos 0,002 % en peso de germanio, basado en el peso del ácido tereftálico en el bi(β -hidroxietil)tereftalato empleado como primera materia, y la segunda y cualquier parte ulterior se añade cuando el grado por término medio de polimerización del poliéster producto está comprendido entre el 15 y el 80 % de su valor final requerido.

14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque el compuesto fosforoso se añade al sistema de reacción con la segunda o una parte ulterior del compuesto de germanio.

15.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se añade al sistema de reacción un catalizador de policondensación preformado obtenido disolviendo el compuesto de germanio en un glicol en presencia de un metal alcalino o un compuesto de metal alcalino.

16.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque el catalizador se prepara disolviendo en un glicol: (a) dióxido de germanio, o el producto de reacción de dióxido de germanio con un glicol, y (b) un metal alcalino o dicho compuesto de metal alcalino en la cantidad necesaria para que la relación atómica de metal alcalino a germanio sea de 0,5:1 a 5,0:1.

17.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque la solución se separa calentando la mezcla desde menos de 100°C a una temperatura a la que se disuelve el compuesto de germanio.

18.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque partes separadas del



compuesto de germanio y del metal alcalino o compuesto de metal alcalino se disuelven por separado o se ponen en suspensión en un líquido que no afecte perjudicialmente a la policondensación, y las dos o más soluciones resultantes se añaden entonces al sistema de la reacción.

19.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto fosforoso se añade al sistema de la reacción en solución o suspensión en un líquido que no afecte perjudicialmente a la policondensación.

20.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto de fósforo es un oxiaácido, sal de oxiaácido, éster de oxiaácido, haluro u oxihaluro de fósforo, una fosfina, óxido de fosfina o una fosforilamida.

21.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el peso de fósforo en el compuesto de fósforo es de 0,001 a 0,3 y basado en el peso del ácido tereftálico en el bi(β -hidroxietil)tereftalato empleado como primera materia.

22.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el peso de germanio presente es de 0,005 a 0,5 % en peso, basado en el ácido tereftálico en el di(β -hidroxietil)tereftalato empleado como primera materia.

23.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de germanio es dióxido de germanio y el compuesto de metal alcalino es un hidróxido de metal alcalino.

24.- Procedimiento según la reivindicación 23, carac-

Handwritten signature or initials.



terizado porque de 0,5 a 5 moles del hidróxido de metal alcalino están presentes por cada mol del dióxido de germanio.

5 25.- Procedimiento según las reivindicaciones 23 ó 24, caracterizado porque el dióxido de germanio se disuelve en un glicol en presencia de un hidróxido de metal alcalino antes de añadirse la mezcla de policondensación.

26.- Procedimiento según las reivindicaciones 23, 24 ó 25, caracterizado porque el glicol es etilenglicol.

10 27.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 23 a 26, caracterizado porque el compuesto de fósforo es ácido fosfórico, fosfito trimetílico o fosfato trimetílico.

15 28.- Procedimiento para preparar poliésteres, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 48 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 7 JUL 1975

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES
LTD.

L. GÓMEZ RUIZ Y CHERET
p. p. Firmado: L. Gómez Ruiz y CHERET